

Électrodes sélectives

par Raymond GRÜBER, Élodie GOY et Élise DUMONT

École normale supérieure de Lyon - 69007 Lyon

raymond.gruber@ens-lyon.fr

elodie.goy@ens-lyon.fr

elise.dumont@ens-lyon.fr

LES ÉLECTRODES sélectives sont des capteurs électrochimiques potentiométriques. Les électrodes sélectives aux ions iodure et nitrate sont des électrodes spécifiques à membrane : la tension de membrane mesurée est due à un échange des ions iodure ou nitrate avec la membrane. La détermination expérimentale de son domaine de fonctionnement par la méthode de l'étalonnage rend son utilisation possible pour déterminer les concentrations usuelles et nous permet de déterminer la concentration en iodures dans un sel iodé conformément aux indications du fabricant à l'aide de la méthode des ajouts dosés.

INTRODUCTION

Cet article a pour objet les électrodes sélectives aux ions iodure et nitrate. Les électrodes spécifiques sont des électrodes très sophistiquées permettant de calculer de manière très précise la concentration en solution d'une seule espèce, et ce même dans des milieux complexes. Les électrodes spécifiques font donc partie des capteurs électrochimiques potentiométriques. Nous proposons ici de déterminer le domaine de fonctionnement de ces électrodes spécifiques et de déterminer la concentration en ion iodure lorsque celui-ci est présent en très faible quantité dans le sel de table iodé.

1. LES ÉLECTRODES SÉLECTIVES AUX IONS

1.1. Principe d'une électrode sélective

On appelle électrode sélective [1-2] (dite aussi électrode spécifique), une électrode qui a une réponse potentiométrique qui est sélective à certains ions. Plus précisément, ce type d'électrode convertit l'activité d'un ion (donc sa concentration) en une différence de potentiel qui est mesurable [3]. On abrège souvent le terme d'électrode sélective aux ions par son abréviation anglaise ISE (*Ion selective electrode*).

Par exemple, l'électrode de verre que l'on utilise pour mesurer les pH est une électrode sélective aux ions hydronium puisqu'elle donne une réponse potentiométrique à l'activité des ions H^+ en solution que l'on mesure avec un pH-mètre qui n'est en fait

qu'un potentiomètre convertissant les volts en unité de pH.

Il existe de nombreux types d'électrodes sélectives suivant le type d'élément permettant la reconnaissance de l'ion en solution :

- ◆ les électrodes à membranes homogènes (Ag_2S , AgSCN , LaF_3 , ...) ;
- ◆ les électrodes à membranes solides hétérogènes où la partie active de l'électrode est dispersée dans un polymère ;
- ◆ les électrodes à échangeurs ioniques liquides ;
- ◆ les électrodes à enzymes.

Ces électrodes ont une grande importance à l'heure actuelle puisqu'elle permet de faire une mesure rapide et sélective de la composition d'un système complexe.

1.2. Réponse potentiométrique d'une électrode sélective

Une électrode sélective à un ion obéit à la loi de Nikolski qui s'apparente à la relation de Nernst :

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln(a_X)$$

où a_X désigne l'activité de l'ion et z sa charge. On reconnaît ici la pente Nernstienne $\frac{RT}{F}$ qui vient du fait qu'il s'établit au niveau de la membrane un équilibre d'échange de l'ion, tout comme dans la relation de Nernst on a un équilibre au niveau de l'électrode pour le couple oxydant/réducteur.

1.3. Sélectivité

La sélectivité d'une électrode est sa capacité à ne pas dépendre des autres ions présents dans la solution. Les ions pouvant perturber la mesure du potentiel sont appelés ions interférents. Il s'agit généralement d'ions pouvant également s'échanger au niveau de la membrane de l'électrode. Cette sélectivité peut être quantifiée par le coefficient de sélectivité K_I . Une électrode est d'autant plus sélective que les coefficients de sélectivité sont petits. La relation de Nikolski [4] est alors modifiée de la manière suivante :

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln \left(a_X + K_I (a_I)^{\frac{z}{z_I}} \right)$$

Les principaux ions interférents pour les électrodes sélectives usuelles sont les suivant (cf. tableau 1).

Analyte	H^+	K^+	F^-	I^- (membrane Ag_2S)	NO_3^-
Interférents	Li^+ , Na^+	Cs^+ , NH_4^+	HO^-	NH_3 , Br^- , S^{2-} , CN^-	Cl^- , Br^- , NO_2^-

Tableau 1 - Différents ions interférents pour les électrodes sélectives usuelles.

1.4. Force ionique et coefficient d'activité

L'activité est reliée à la concentration à l'aide du coefficient d'activité γ :

$$a_i = \gamma c_i$$

Dans le cas d'un mélange d'ions en solution, les coefficients d'activité peuvent être calculés à l'aide de la loi de Debye-Hückel :

$$\log(\gamma) = -A\sqrt{I}$$

où A est une constante et I est la force ionique de la solution définie par $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$.

Par conséquent, l'activité n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Or lors d'un dosage, ce qui nous intéresse, c'est la concentration en solution. Pour éviter ce problème, on utilise un sel de fond de forte concentration (ici NaCl). Dans ce cas, la force ionique de la solution sera fixée par le sel de fond et sera constante tout au long de la manipulation. Ainsi le coefficient d'activité sera indépendant de la concentration de l'analyte. La relation de Nikolski peut alors se mettre sous la forme :

$$E = K' + \frac{RT}{zF} \ln(a_x) \quad \text{avec} \quad K' = K + \frac{RT}{zF} \ln(\gamma) = \text{cst}$$

1.5. Électrode spécifique aux ions iodure et nitrate

L'électrode spécifique aux ions iodure est constituée d'une membrane polycristalline contenant des sulfures d'argent et de l'iodure d'argent. L'intérieur de l'électrode est constitué d'une solution d'iodure dans laquelle trempe un fil d'argent servant de référence interne. Lorsque l'électrode est en contact avec la solution à analyser contenant des ions iodure, il y a un échange entre la solution et la membrane et entre la membrane et la solution interne. Cet échange va créer une différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la membrane. C'est cette différence de potentiel que l'on mesure à l'aide de la référence externe et de la référence interne. Il existe également des électrodes dites « tout-solide » pour lesquelles il n'y a pas d'électrolyte interne. On intercale alors un polymère à conduction mixte pour assurer le passage entre le cristal où la conduction est assurée par des ions et le

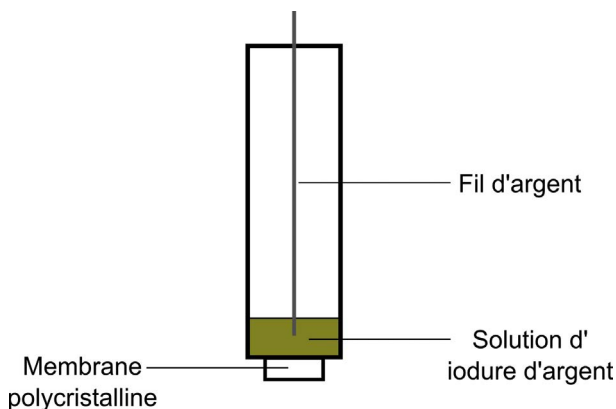


Figure 1 - Schéma de l'électrode à iodure.

métal où la conduction est assurée par des électrons [5].

La composition de la membrane nous permet de mieux comprendre la nature des ions interférents. En effet, ces ions peuvent soit rester libres, soit former des complexes avec les ions argent et donc interagissent avec la membrane. C'est pour cela qu'il faut absolument éviter le contact avec des solutions contenant des ions cyanure ou des ions sulfures qui peuvent endommager à terme la membrane.

L'électrode spécifique aux ions nitrate repose également sur un échange d'ions entre la solution et la membrane. Cette fois-ci la membrane est une membrane en PVC contenant un ionophore sélectif de l'ion nitrate, souvent du type $\text{RO}_2\text{R}_4\text{N}^+$.

2. ÉTUDE DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DE L'ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE AUX IONS IODURE

2.1. Principe

On veut dans cette partie déterminer pour quelles concentrations en ions iodure la relation de Nikolski est vérifiée. Pour cela, on va préparer des solutions de différentes concentrations en iodure de sodium avec comme sel de fond NaCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2. Matériel et produits

2.2.1. Matériel

Une ISE aux ions iodure ♦ Une électrode de référence (Ag/AgCl ou ECS) ♦ Un potentiomètre (PHM 210 par exemple).

2.2.2. Produits

Produits/solutions	Formule brute	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	CAS
Chlorure de sodium solide	NaCl	58,44	7647-14-5
Iodure de sodium solide	NaI	149,89	7681-82-5

Tableau 2

2.3. Mode opératoire

- ♦ Préparer 500 mL d'une solution à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium en introduisant 29,22 g de chlorure de sodium dans une fiole jaugée de 500 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- ♦ Préparer une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de sodium dans NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en introduisant 749 mg d'iodure de sodium dans une fiole jaugée de 50 mL. Compléter

avec la solution de NaCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'au trait de jauge.

- ◆ Prélever 5 mL de cette solution à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL. Introduire dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter avec la solution de NaCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de sodium dans NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ◆ Répéter la procédure pour obtenir les solutions à 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de sodium dans NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ◆ Mesurer la différence de potentiel entre l'électrode spécifique à iodure et l'électrode de référence pour chacune des solutions tout en agitant les solutions à l'aide d'un barreau aimanté. On fera bien attention à ce que les deux électrodes trempent dans la solution sans que l'agitateur vienne cogner contre les électrodes qui sont très fragiles.

2.4. Calcul des incertitudes

Les incertitudes sur la première concentration sont données par :

$$\frac{u_{c_1}}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{u_p}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V_{\text{fiole}}}\right)^2}$$

Les incertitudes sur la masse et le volume de la fiole sont données par le fabricant :

$$u_p = \frac{0,005}{2\sqrt{3}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad u_m = \sqrt{2(u_{\text{rep.}}^2 + u_{\text{cal.}}^2 + u_{\text{lec.}}^2 + u_{\text{lin.}}^2)} = 25 \cdot 10^{-2} \text{ mg}$$

$$u_V = \sqrt{u_{\text{rep.}}^2 + u_{\text{étal.}}^2} = \sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,05)^2} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Au final, l'incertitude sur la concentration est négligeable $\left(\frac{u_{c_1}}{c_1} = 0,12 \%\right)$ provient essentiellement de la pureté de l'échantillon.

Pour les autres concentrations, comme on prélève un volume de la solution précédente avec une pipette jaugée de 5 mL dans une fiole de 50 mL :

$$\frac{u_{c_2}}{c_2} = \sqrt{\left(\frac{u_{c_1}}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V_{\text{fiole}}}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V_{\text{pipette}}}\right)^2} = 0,20 \%$$

Et ainsi de suite. Pour la sixième solution, on trouve que $\frac{u_{c_6}}{c_6} = 0,38 \%$.

Pour la mesure du potentiel, en absence d'indication du fabricant, on prendra une incertitude élargie déterminée en faisant dix mesures successives avec la même électrode avec la solution à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis en changeant le pH-mètre et les câbles des électrodes : $\Delta E = 2 \text{ mV}$.

2.5. Analyse des résultats

Les résultats obtenus à 20°C sont résumés dans le tableau 3.

$c \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$E \text{ (mV)}$	-309	-268	-210	-151	-93	-79

Tableau 3 - Différence de potentiel mesurée pour différentes concentrations en iode.

On peut alors tracer l'évolution du potentiel en fonction de $\log(c)$ à l'aide du logiciel *Regressi* en incorporant les incertitudes.

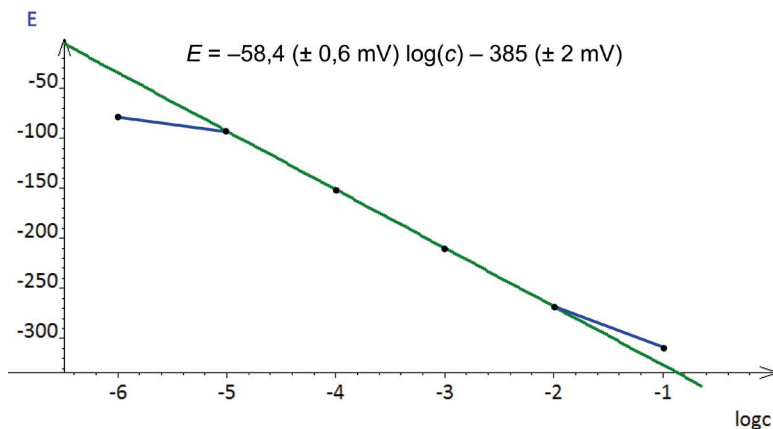


Figure 2 - Évolution de E en fonction de $\log(c)$.

On observe un écart à la linéarité pour les fortes concentrations (saturation du cristal) et les faibles concentrations (les concentrations des ions interférents ne sont plus négligeables). Nous avons donc effectué la régression linéaire uniquement pour les solutions 2 à 5. La pente expérimentale ($-58,4 \text{ mV}$) est en très bon accord avec la pente théorique $-\frac{RT}{F} \ln(10) = -58,1 \text{ mV}$.

On peut alors estimer le domaine de fonctionnement de l'électrode à iode comme compris entre 10^{-5} et $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. ÉTUDE DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DE L'ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE AUX IONS NITRATE

3.1. Mode opératoire

Le protocole suivi est le même que pour l'électrode aux ions iode sauf que le sel de fond est cette fois-ci NaHPO_4 , car l'électrode aux ions nitrate est sensible aux ions chlorure. Nous avons également adapté une allonge de protection autour de l'électrode de référence remplie d'une solution de NaHPO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour éviter

la contamination des solutions par les ions chlorure présents à l'intérieur de l'électrode au calomel saturé. Alternativement, on peut également utiliser la référence REF251 à double jonction en remplissant la jonction externe avec la solution de NaHPO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2. Analyse des résultats

Les résultats obtenus à 20°C sont résumés dans le tableau 4.

$c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$E (\text{mV})$	150	207	267	325	354	360

Tableau 4 - Différence de potentiel mesurée pour différentes concentrations en iode.

On peut alors tracer l'évolution du potentiel en fonction de $-\log(c)$. On observe un écart à la linéarité pour les faibles concentrations (les ions interférents ne sont plus négligeables). Nous avons donc effectué la régression linéaire uniquement pour les solutions 1 à 5. La pente expérimentale est de $-58,5 \text{ mV}$ en très bon accord avec la pente théorique $-\frac{RT}{F} \ln(10) = -58,1 \text{ mV}$.

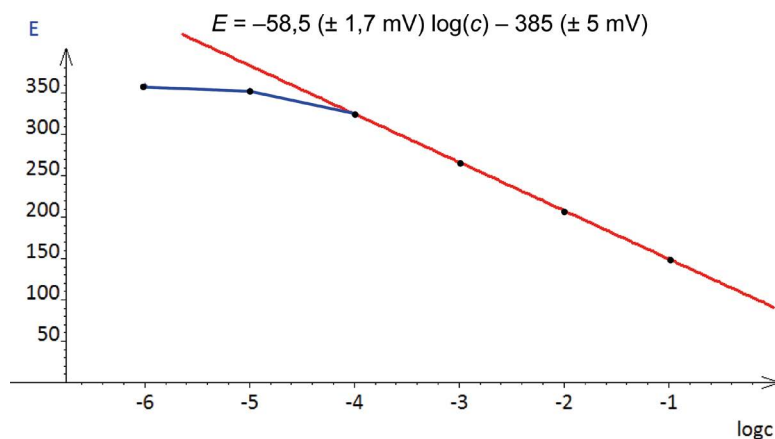


Figure 3 - Évolution de E en fonction de $\log(c)$.

4. DOSAGE DES IONS IODURE CONTENU DANS LE SEL IODE

4.1. Le sel iodé

Le sel de table est en général du sel (de formule NaCl) auquel on a ajouté en faible quantité des ions iodures pour prévenir des problèmes au niveau de la glande thyroï-

dienne. Les apports journaliers recommandés en iode sont de 150 μg par jour pour un adulte. Les sels iodés commerciaux comportent en général autour de 17,5 ppm d’iode soit 1750 μg pour 100 g de sel [6].

4.2. Principe de la méthode des ajouts dosés

La présence en excès d’ion chlorure dans le sel de table rend inutilisable les méthodes usuelles de dosage des ions iodure comme l’argentimétrie. D’autres méthodes existent, mais nécessitent plusieurs étapes [7].

La méthode des ajouts dosés consiste à ajouter de faibles volumes d’une solution donc on connaît la concentration et mesurer le potentiel à chacun de ses ajouts. Le potentiel de la solution est alors donné en fonction du nombre d’ajouts n de volume V_a de concentration c_a par :

$$E = K - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_0 V_0 + n c_a V_a}{V_0 + V_a} \right) = K - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_0 V_0 + n c_a V_a}{V_0} \right)$$

Le tracé de $10^{E/p}$ (avec $p = -\frac{RT}{F} \ln(10)$) donne donc une droite qui coupe l’axe des abscisses en $n_0 = -\frac{c_0 V_0}{c_a V_a}$. On peut alors déterminer la concentration inconnue c_0 .

4.3. Mode opératoire

Le matériel et les produits sont identiques à ceux de la section précédente.

Introduire 10,0 g de sel iodé dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu’au trait de jauge avec de l’eau distillée. Introduire cette solution dans un bécher de 250 mL forme haute. Mesurer la différence de potentiel entre l’électrode spécifique à iodure et l’électrode de référence pour cette solution. Faire de même pour chaque ajout de 20 μL de la solution d’iodure à 10^{-2} mol/L préparée dans la section précédente. Effectuer au total une dizaine d’ajouts.

4.4. Analyse des résultats

Les différents potentiels relevés sont donnés dans le tableau 5.

Ajout	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E (mV)	− 110	− 113	− 117	− 120	− 123	− 125	− 128	− 130	− 133	− 135	− 137

Tableau 5 - Différence de potentiel mesurée pour la méthode des ajouts dosés.

À l’aide du logiciel *Regressi*, nous avons déterminé $n_0 = 4,80$. La fraction d’iode

dans le sel iodé est alors donnée par :

$$I \text{ (ppm)} = 10^6 \frac{c_0 V_0 M_I}{m_{\text{sel}}} = -10^6 \frac{n_0 c_a V_a M_I}{m_{\text{sel}}}$$

Les incertitudes sont alors données par :

$$\frac{u_I}{I(\text{ppm})} = \sqrt{\left(\frac{u_{n_0}}{n_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_a}}{c_a}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_a}}{V_a}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{\text{sel}}}}{m_{\text{sel}}}\right)^2}$$

On obtient au final une teneur en iode dans le sel iodé de :

$$I \text{ (ppm)} = 12,2$$

Cette valeur est en très bon accord avec la valeur indiquée sur l'emballage qui indique une teneur en iode comprise en 15 et 20 ppm. On vérifie bien que la concentration de travail en iodure est de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui correspond au domaine de linéarité de l'électrode.

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons pu voir le fonctionnement des électrodes sélectives qui fonctionnent par échange des ions entre la membrane et la solution à analyser. L'étude du domaine de fonctionnement par la méthode de la droite d'étalonnage, nous a permis de voir que l'électrode à iodure a un domaine d'activité compris entre 10^{-2} et $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Enfin, nous avons pu déterminer avec précision la teneur en iode d'un sel iodé en accord avec les indications du fabricant.

REMERCIEMENTS

Nous remercions toute l'équipe technique de l'ENS de Lyon ainsi que le département de Chimie de l'ENS de Lyon pour nous avoir prêté le matériel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes et M.J.L. Thomas et *al.*, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, 6^e édition, De Boeck, 2006, p. 558.
- [2] R. Gigos, J. Tohier et D. Jalašja, « Électrode à fluorures : des eaux minérales aux pâtes dentifrices », *Bull. Un. Phys.*, vol. 78, n° 664, p. 1059-1062, mai 1984.
- [3] H. H. Girault, *Électrochimie physique et analytique*, 2^e édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007, p. 106.
- [4] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault, *Électrochimie*, 3^e édition, Dunod, 2014, p. 390.

- [5] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso et *al.*, *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales*, 7^e édition, Dunod, 2009, p. 442.
- [6] C. E. Housecroft et A. G. Sharpe, *Chimie inorganique*, De Boeck, 2010, p. 534.
- [7] Metrohm, « Détermination potentiométrique de traces de bromure et d'iodure dans les chlorures », *Application Bulletin*, n° 119/2f.



Raymond GRÜBER

Agrégé AgPr

École normale supérieure (ENS)
Lyon (Rhône)



Élodie GOY

Assistante ingénieure

École normale supérieure (ENS)
Lyon (Rhône)



Élise DUMONT

Maître de conférences

École normale supérieure (ENS)
Lyon (Rhône)